Zur Kenntnis des Kermesfarbstoffes.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (Sektion II)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht am 4. Mai 1912

von

Wilhelm Scheurer

aus Mannheim.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1912.

Zur Kenntnis des Kermesfarbstoffes.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

einer hohen philosophischen Fakultät (Sektion II)

der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht am 4. Mai 1912

ACAD.
LUGD BAT.
BIBL.

von

Wilhelm Scheurer
aus Mannheim.

MÜNCHEN
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.
1912.

Meinen Eltern!

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. Otto Dimroth, auf dessen Veranlassung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Sr. Exzellenz Herrn Geheimrat Professor Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548308_0090

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Einleitung: Über Kermes 9
B. Theoretischer Teil 12
C. Experimenteller Teil 25
I. Darstellung von Kermessäure und Flavokermessäure . . . 25
II. Darstellung von Decarboxykermessäure 30
III. Versuche zur Oxydation von Kermessäure 32
IV. Versuche zur Reduktion von Kermessäure 36
V. Bromierung von Kermessäure 37
a) Bromierung in verdünnter Essigsäure 37
b) Bromierung in Eisessig 39
Monobromcoccin 39
Oxydation von Monobromcoccin 43
Bromierung von Monobromcoccin 44
c) Bromierung in Methylalkohol 44
Tribromcoccin 44
Tetrabromcoccin 49
VI. Anhang: Ausfärbungen 50

Einleitung.[1]

Die moderne Farbstoffchemie schreitet immer weiter in ihrem erfolgreichen Bestreben, die Farbstoffe, die die Tier- und Pflanzenzelle langsam und in geringen Mengen bildet, in jeder beliebigen Quantität auf künstlichem Wege rasch herzustellen. Schon sind die alten Kulturfarbstoffe Indigo und Krapp durch ihre synthetischen Rivalen verdrängt, und zahllose künstliche Farbstoffe sind an die Stelle natürlicher Produkte getreten, die schon fast der Vergessenheit anheimgefallen sind.

Zu diesen Farbstoffen, die, von einer grofsen Bedeutung herabgesunken, fast nur noch historisches Interesse haben, gehört der Kermes, auch Kermesbeeren oder Scharlachbeeren genannt. Er ist nicht, wie man früher annahm, pflanzlichen, sondern tierischen Ursprungs, und besteht aus den pfefferkorn- bis erbsengrofsen Weibchen einer Schildlaus (Coccus ilicis), die in Südeuropa und Nordafrika an den Zweigen der Kermeseiche (Quercus coccifera) lebt. Die eingesammelten Tiere werden durch Besprengen mit Essig oder durch Einwirkung von Essigdampf getötet und an der Sonne getrocknet. Sie nehmen dabei jene eigentümlich rotbraune Färbung an, wie sie die Handelsware zeigt.

---

1) Benützte Literatur: W. v. Miller, Alte und neue Farbstoffe. Bayr. Industrie- und Gewerbeblatt 1882. — R. Heise, Zur Kenntnis der Kermesfarbstoffe. Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 1895. — Karmarsch und Heerens, Technisches Wörterbuch. Prag 1880.

Kermes bildet kleine, runde, leichte Körner, die glatt oder etwas runzelig, braunrot gefärbt und teils hohl, teils von einem körnigen roten Staub erfüllt sind. Sie haben einen nicht unangenehmen Geruch. Aufser ihrem Farbstoff enthalten sie reichliche Mengen Fett und Wachs; der davon befreite Rückstand enthält viel Chitin.

Kermes war schon zu Moses Zeiten im Orient bekannt. Die Bibel erwähnt ihn häufig unter dem Namen „Jole". Er spielte z. B. eine wichtige Rolle zum Schmuck der hohenpriesterlichen Gewänder (II. Mos. 26. 28.). Die Griechen bezeichneten den Kermes mit κόκκος. Die Spartaner liefsen sich ihre Kriegsgewänder mit Kermes färben. In Rom scheint der Farbstoff ebenfalls beliebt gewesen zu sein. Plinius (IX. 41., XV. 8.) führt ihn unter dem Namen „Coccigranum" auf und berichtet, dafs auf den Eichen in Afrika, Sizilien und andern Ländern sich kleine augenartige Auswüchse bilden, die „cusculinum" genannt wurden. Die Spanier entrichteten damit die Hälfte ihres Tributs nach Rom. Als beste Sorten nennt Plinius die aus der Gegend von Emerita und Lusitanien.

Im Mittelalter erhielt die Kermesfärberei mit dem Niedergang des Purpurs eine immer gröfsere Bedeutung. So wurde im Jahre 1464 durch Papst Paul VI. der „color coccineus" (Kermes) statt des früher üblichen Purpurs für die liturgischen Gewänder angeordnet. Aber mit der Entdeckung Amerikas wurde die dort gebräuchliche Cochenille bekannt, ebenfalls der Farbstoff einer Schildlausart. Diese machte wegen ihrer viel gröfseren Färbekraft dem Kermes erfolgreich Konkurrenz, bis beide mehr und mehr von den Teerfarbstoffen verdrängt wurden.

In seiner Heimat hat sich Kermes zwar noch eine gewisse Bedeutung bewahrt. Er wird im Orient zum Färben von Wolltüchern, insbesondere zu Kopfbedeckungen, und zum Färben von Zuckerwaren verwendet. Auch aus dem europäischen Handel ist er noch nicht völlig verschwunden. Diese Sorten stammen hauptsächlich aus Algier und Marokko, von wo aus sie über Frankreich in den Handel kommen. Auch in der Provence, in der Gegend von Avignon und in Spanien soll noch heute Kermes gewonnen werden.

Der Name Kermes stammt aus dem Arabischen und ist eine Übersetzung der im Mittelalter dafür gebräuchlichen lateinischen Bezeichnung „vermiculus", d. h. kleiner Wurm.

An chemischen Untersuchungen über Kermes liegt aus früherer Zeit kaum brauchbares Material vor. Lassaigne wollte im Jahre

1819 neben Fett und Aschenbestandteilen im Kermes Carmin, d. h. den Farbstoff der Cochenille, nachgewiesen haben. Mène[2]) fand bei der Untersuchung verschiedener Kermessorten im Mittel: 4,5 Fett, 15,0 Stickstoffsubstanzen, 32,0 in Wasser lösliche und 13,0 unlösliche Substanz, 22,0 Farbstoff (!), 7,0 Aschenbestandteile und 6,5 Feuchtigkeit. Der von ihm eingeschlagene Gang der Analyse ist nicht angegeben.

Erst im Jahre 1895 machte sich Heise[3]) an eine sorgfältigere Untersuchung. Er wies als erster nach, dafs im Kermes zwei Farbstoffe enthalten seien, von denen der eine viel Ähnlichkeit mit Carminsäure zeigt. Durch die Spektren und die Löslichkeitsverhältnisse konnte er jedoch zeigen, dafs er damit nicht identisch ist. Die Untersuchung Heises beschränkt sich auf die Feststellung dieser physikalischen Eigenschaften.

Die chemische Untersuchung wurde dann von Dimroth[4]) begonnen. Er stellte die Bruttoformel des Farbstoffs fest, den er seines Säurecharakters wegen „Kermessäure" nannte, und zeigte seine Verwandtschaft zur Carminsäure an mehreren, beiden gemeinsamen Spaltstücken.

---

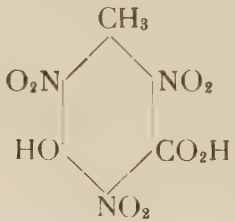
2) Fehling, Neues Handwörterbuch der Chemie. Braunschweig 1878. — Wagner, Jahresberichte über die Leistungen d. chem. Technologie. Leipzig 1870.

3) a. a. O.

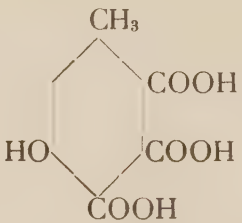
4) Ber. 43, 1387 (1910).

Theoretischer Teil.

Die durch die Ähnlichkeit der Absorptionsspektren vermutete Verwandtschaft der Kermessäure mit der Carminsäure war durch die Arbeiten von Dimroth[5]) experimentell erwiesen. Dimroth erhielt durch die Einwirkung von Salpetersäure Nitrococcussäure,

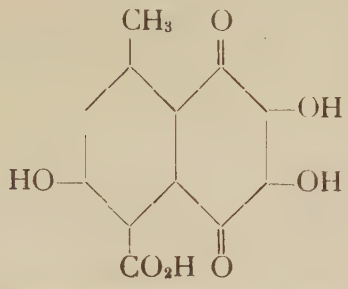


das schon von Warren de la Rue[6]) dargestellte älteste Spaltstück der Carminsäure; durch Oxydation die Cochenillesäure,

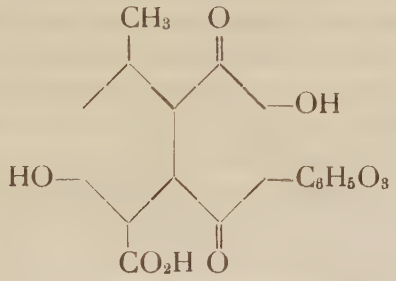


5) Dimroth, Ber. 43, 1387 (1910).
6) Warren de la Rue, Ann. Chem. Pharm. 64, 1.

die Liebermann und Voswinkel[7]) aus der Carminsäure erhalten hatten. Da Dimroth[8]) bei der Oxydation mit Permanganat aus Carminsäure das Carminazarin



isolieren konnte, so war unter Zugrundlegung der hierdurch gewonnenen Naphtochinonformel für Kermessäure folgendes vorläufige Strukturbild gegeben:



Bei der Darstellung der zu meiner Arbeit nötigen gröfseren Mengen Kermessäure konnte ich zunächst feststellen, dafs die Droge aufser den beiden schon von Heise beschriebenen Farbstoffen — Kermessäure und einem braunen, leicht in Äther löslichen — noch einen dritten Farbstoff enthält. Dieser hat in seinen Löslichkeitsverhältnissen sehr grofse Ähnlichkeit mit Kermessäure, wird bei der Darstellung mit ihr zusammen erhalten und haftet ihr sehr hartnäckig an — eine für die Isolierung recht lästige Eigenschaft. In reinem Zustand zeigt er jedoch fest und in allen Lösungen eine mehr braunstichige Farbe als Kermessäure, weshalb er Flavokermessäure genannt werden soll.

7) Liebermann und Voswinkel, Ber. 30, 688 (1897).
8) Dimroth, Ber. 42, 1611 (1909).

Flavokermessäure hat die Zusammensetzung $C_{13}H_8O_6$. Diese Formel sowie das durchaus abweichende Spektrum der alkalischen und schwefelsauren Lösung machen es wahrscheinlich, dafs zwischen ihr und Kermessäure weder ein genetischer Zusammenhang noch Verwandtschaft besteht. Da die Ausbeute an Flavokermessäure nur 0,06—0,1 % beträgt, ist vorläufig aufser der Bruttoformel noch nichts bekannt.

In der vorliegenden Arbeit sollte nun zunächst versucht werden, durch gemäfsigte Oxydation ein gröfseres Spaltstück der Kermessäure zu isolieren und damit der Naphtochinonformel, die bisher lediglich durch die Analogie mit der Carminsäure begründet war, eine experimentelle Stütze zu geben.

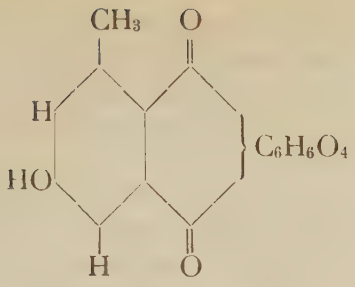
Auf dem zunächst versuchten Wege, durch Oxydation in alkalischer Lösung, war dies jedoch nicht zu erreichen, dagegen führte die später zu besprechende Methode des bromierenden Abbaus zu besseren Resultaten. Es gelang mir zwar auch, durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd nach vielem Abändern der Versuchsbedingungen ein der Kermessäure anscheinend noch recht nahestehendes Oxydationsprodukt zu isolieren, aber in einer Ausbeute, die eine genaue Untersuchung ausschlofs.

Dimroth[9]) hatte die Anwesenheit einer Carboxylgruppe in der Kermessäure durch das Verhalten bei der Salzbildung nachgewiesen. Die Salze, welche ein Äquivalent Metall enthalten, bei denen also nur die Carboxylgruppe neutralisiert ist, lösen sich mit der orangeroten Farbe der freien Kermessäure; erst wenn auch die phenolischen Hydroxylgruppen an der Salzbildung beteiligt sind, erfolgt ein Farbenumschlag nach Violett.

Merkwürdigerweise war es nun nicht möglich, durch Erhitzen mit Alkohol auf hohe Temperatur, oder durch Behandeln mit Alkohol und Schwefelsäure einen Ester der Kermessäure zu erhalten. Dagegen gelang es auf anderem Wege, die Carboxylgruppe nachzuweisen. Erhitzt man nämlich Kermessäure mit Wasser im Einschlufsrohr auf 180°, so entweicht beim Öffnen des Rohrs Kohlensäure, und die Kermessäure zeigt sich in einen neuen Körper verwandelt, dessen Zusammensetzung sich zu $C_{17}H_{12}O_7$ = Kermessäure minus CO_2 ergibt. Diese Substanz, der die Formel

---

9) a. a. O.

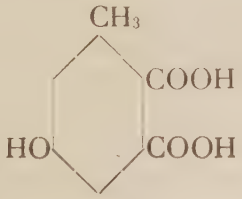


zukommt, wurde Decarboxykermessäure genannt. Sie zeigt die von der Theorie geforderte Eigenschaft, in Natriumbicarbonat, im Gegensatz zur Kermessäure, unlöslich zu sein, und mit Alkali sofort violette Salzlösungen zu geben.

Die Decarboxykermessäure liefert mit Salpetersäure Nitrococcussäure wie die Kermessäure selbst. Für die Stellung der Carboxylgruppe sagt dies jedoch nichts aus, da dieselbe unter diesen Bedingungen in der Kermessäure durch die Nitrogruppe ersetzt wird.

Decarboxykermessäure ist isomer mit dem von Kerkovius[10]) dargestellten Coccinon und ihm auch in vielen Punkten ähnlich. Kerkovius erhielt das Coccinon, als er das von Hlasiwetz und Grabowski[11]) durch Kalischmelze der Carminsäure dargestellte Coccinin in alkalischer Lösung durch Sauerstoff oxydierte. Coccinon gibt aber bei der Oxydation Cochenillesäure, enthält also gerade die der Decarboxykermessäure fehlende Carboxylgruppe. Dafs die beiden Verbindungen sich überhaupt typisch unterscheiden, ergab auch die Vergleichung des Verhaltens bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniak.

Wie man aus Kermessäure bei der Oxydation Cochenillesäure erhält, so sollte unter entsprechenden Bedingungen Decarboxykermessäure eine um eine Carboxylgruppe ärmere Verbindung geben. Dies wäre die β-Coccinsäure,

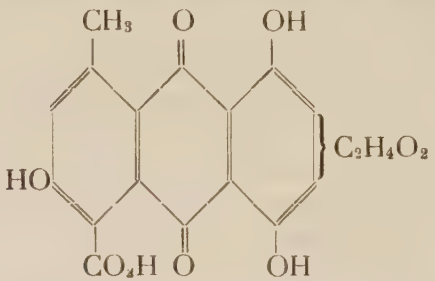


10) Kerkovius, Inauguraldissertation. München 1912.
11) Ann. 141, 340 (1867).

die Liebermann und Voswinkel[12]) als Anhydrid durch Erhitzen von Cochenillesäure auf 250—260° erhielten. Ich konnte jedoch bei der Oxydation mit Perhydrol diese Säure niemals auffinden, allerdings auch keine Cochenillesäure, die doch sehr leicht zu erkennen ist.

Als einziges theoretisch verwertbares Resultat bei der Oxydation und Reduktion von Kermessäure und Decarboxykermessäure ergab sich die Beobachtung, dafs in beiden Fällen ein labiles primäres Produkt auftritt, das sich leicht wieder zurückverwandeln läfst und deshalb zum Ausgangsmaterial im Verhältnis von Chinon zu Hydrochinon, bzw. umgekehrt, steht.

Für das bei der Reduktion auftretende Hydrochinon ist die chinoide Gruppe in der Dimrothschen Formulierung als Naphtochinon gegeben. Um aber auch bei der Oxydation eine labile, chinoide Stufe zu bilden, müssen noch zwei para- oder (mindestens) orthoständige Hydroxylgruppen vorhanden sein. Damit kommen wir zur Annahme eines weiteren Benzolrings und folglich zu einem vom Anthrachinon sich ableitenden Formelbild für Kermessäure:

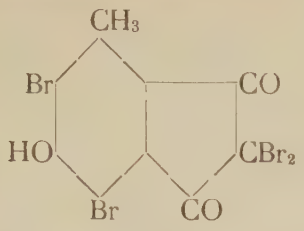


Beim zweiten Teil meiner Arbeit, der Einwirkung von Brom auf Kermessäure, machte ich zunächst die später auch von Goldschmidt[13]) am Verhalten der Laccainsäure bestätigte Beobachtung, dafs das Brom je nach dem Lösungsmittel aufserordentlich verschieden wirkt; die Menge des Broms scheint dagegen fast ohne Einflufs zu sein. In wasserhaltiger Essigsäure wirkt Brom stark oxydierend und durchaus nicht einheitlich. Am weitesten abzubauen scheint es in 50 proz. Essigsäure in der Hitze. Ich erhielt unter diesen Bedingungen neben zahlreichen anderen Produkten als Spaltstück eine schon bekannte Verbindung, das α-Bromcarmin. Dieser Körper ist

12) Ber. 30, 1735.

13) Goldschmidt, Inauguraldissertation. München 1912. S. 20.

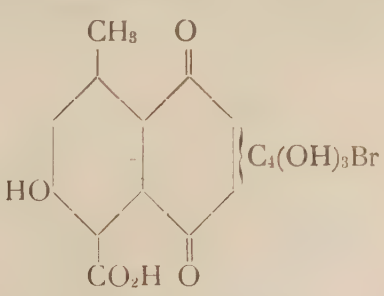
von Will und Leymann[14]) durch Einwirkung von Brom auf Carminsäure in 50 proz. Essigsäure erhalten und von Miller und Rohde[15]) als Indonderivat von der Formel



erkannt worden. Durch die Isolierung des α-Bromcarmins aus Kermessäure ist für diese der Naphtochinonring wenn auch nicht bewiesen, so doch recht wahrscheinlich gemacht.

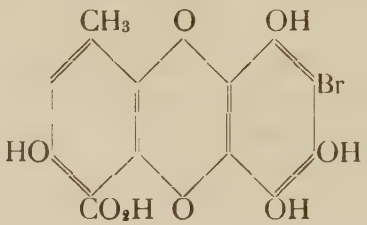
Bei Anwendung wasserfreier Lösungsmittel gelang es dann, die Bromierung zu einheitlichen und weniger weit abgebauten Produkten zu leiten. Ich erhielt so durch Bromierung in Eisessig und in absolutem Methylalkohol drei Derivate mit einem, drei und vier Bromatomen, die ich, um ihre genetischen Beziehungen und ihre Zugehörigkeit zur Kermessäure – dem Farbstoff von Coccus ilicis – zum Ausdruck zu bringen, unter dem Namen „Coccine" zusammenfasse und als Mono-, Tri- und Tetrabromcoccin bezeichne.

Monobromcoccin entsteht bei der Einwirkung von Brom auf Kermessäure in heifsem Eisessig. Es hat die Zusammensetzung $C_{16}H_9BrO_8$, unterscheidet sich also von Kermessäure durch einen Mindergehalt von zwei Kohlenstoffatomen. Bei der Oxydation gibt es Cochenillesäure. Das Bromatom mufs also im aboxydierten Teil des Moleküls gesessen sein. Ferner ist es eine Carbonsäure und besitzt vier Hydroxylgruppen. Unter Annahme des Naphtochinonrings kommen wir also zu folgender Formel:



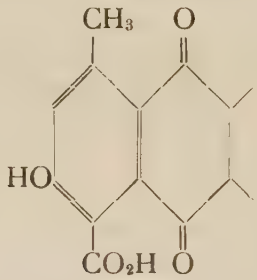
14) Will und Leymann, Ber. 18, 3180 (1885).
15) Miller und Rohde, Ber. 26, 2647 (1893).

Diese vier Kohlenstoffatome lassen sich wegen des geringen Wasserstoff- (bzw. Hydroxyl-) Gehaltes nur als Ringsystem unterbringen. Damit ergibt sich das Strukturbild eines Anthrachinonderivats:

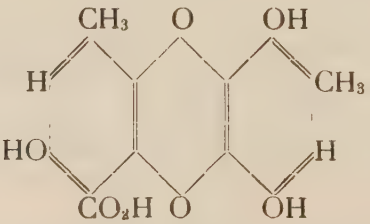


wobei die Stellung der Substituenten im carboxylfreien Benzolkern willkürlich angenommen ist.

Die Annahme des Anthrachinonrings kann, wie unten gezeigt werden soll, das Verhalten der Bromcoccine sowie der Kermessäure selbst befriedigend erklären. Dieses Resultat der vorliegenden Arbeit bestätigt die von Dimroth angenommene Gruppierung



und ist von besonderem Interesse, weil aus Carminsäure auf ganz anderem Wege ein Derivat erhalten wurde, das sich wohl nur als Anthrachinonabkömmling formulieren läßt. Es ist dies das schon oben erwähnte Coccinon, für das Kerkovius[16]) die Struktur



16) a. a. O.

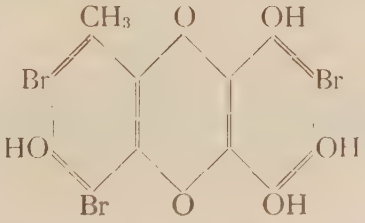
wahrscheinlich gemacht hat. (Die Stellung der Substituenten im carboxylfreien Benzolkern ist auch hier willkürlich angenommen.) So scheint es, dafs die Farbstoffe der Cochenillegruppe unter die Anthrachinonfarbstoffe einzureihen sind.

Tribromcoccin wurde auf verschiedene Weise erhalten. Aus Kermessäure in 50 proz. Essigsäure wie aus Monobromcoccin in 80 proz. Essigsäure entsteht durch Einwirkung von Brom bei niederer Temperatur ein labiler gelber Körper, der beim Kochen mit Eisessig Tribromcoccin liefert. Die Natur dieses Zwischenprodukts konnte nicht festgestellt werden, da der Körper sich schon beim Absaugen rot färbt, wohl unter Bildung von Tribromcoccin. Vielleicht hat man es mit einem Perbromid zu tun.

Auch wenn man in eine methylalkoholische, mit Brom versetzte Lösung von Kermessäure Schwefeldioxyd einleitet, erhält man Tribromcoccin.

Zur Darstellung wurde Kermessäure in absolutem Methylalkohol gelöst und Brom zugegeben. Nach einigem Stehen scheiden sich die gelben Kristalle von Tetrabromcoccin ab. Das Filtrat versetzt man mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure, worauf sofort ein roter Niederschlag von Tribromcoccin ausfällt. Diese Methode ist prinzipiell die gleiche wie die zuletzt erwähnte, indem dort durch die Einwirkung der schwefligen Säure sich Bromwasserstoff bildet.

Die Entstehung von Tribromcoccin aus Monobromcoccin liefs eine nahe Beziehung zwischen beiden Körpern vermuten. Tribromcoccin hat die Zusammensetzung $C_{15}H_7Br_3O_6$, besitzt vier Hydroxylgruppen und, wie sich aus der Unlöslichkeit der Acetylverbindung in Bicarbonat ergibt, keine Carboxylgruppe. Nimmt man also an, dafs zwei Wasserstoffatome des Monobromcoccins durch Brom ersetzt wurden, so unterscheiden sich die beiden Verbindungen nur um einen Gehalt von einem Kohlenstoff- und zwei Sauerstoffatomen. Dies führt zu der Formulierung



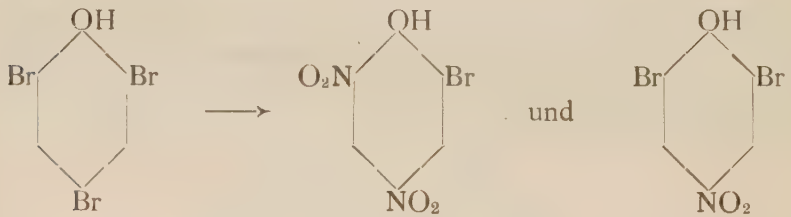
Wenn diese Formel richtig ist, so mufs die Carboxylgruppe des Monobromcoccins (und der Kermessäure) durch Brom ersetzt werden.

Tatsächlich findet auch bei der Darstellung von Tribromcoccin aus Kermessäure lebhafte Kohlensäureentwicklung statt. Allerdings kann diese auch von der Oxydation der beiden abgespaltenen Kohlenstoffatome herrühren. Es gelang dann aber, auch aus Monobromcoccin durch Behandeln mit Brom in wasserfreiem Methylalkohol Tribromcoccin zu erhalten; dabei ist ebenfalls Kohlensäureentwicklung zu bemerken, was die Eliminierung der Carboxylgruppe beweist.

Dafs sich Tribromcoccin trotz des Fehlens einer Carboxylgruppe in Bicarbonat löst, rührt von der negativierenden Wirkung der drei Bromatome auf die Hydroxylgruppen her.

Eine Gruppierung der Bromatome wie im α-Bromcarmin, also mit zwei Brom an einem Kohlenstoff, ist wegen des indifferenten Verhaltens beim Kochen mit Kalilauge unwahrscheinlich. Eine derartige Verbindung würde hierbei wie das α-Bromcarmin[17]) Bromoform abspalten.

Das Tribromcoccin sollte unter den Bedingungen, unter denen Kermessäure Nitrococcussäure und Cochenillesäure liefert, bromhaltige Körper geben. Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure erhielt ich jedoch Nitrococcussäure. Dieses Ergebnis beweist jedoch nicht, wie man zunächst annehmen könnte, das Fehlen von Brom in dem einen Benzolkern. Denn es sind verschiedene Fälle bekannt, wo durch die Einwirkung starker Salpetersäure Bromatome, die in o- oder p-Stellung zu einem Hydroxyl sitzen, durch die Nitrogruppe ersetzt werden. So entsteht nach Armstrong und Harrow[18]) aus Tribromphenol mit Salpetersäure Bromdinitrophenol und Dibromnitrophenol:

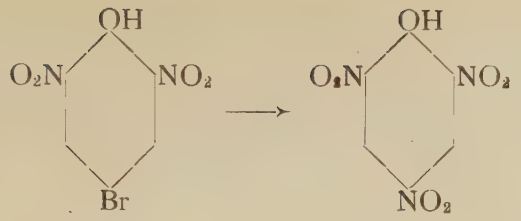


und p-Bromdinitrophenol geht mit rauchender Salpetersäure in Pikrinsäure über:

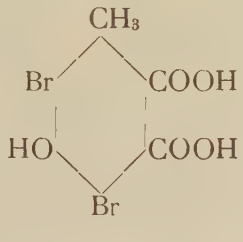
---

17) Ber. 26, 2647.

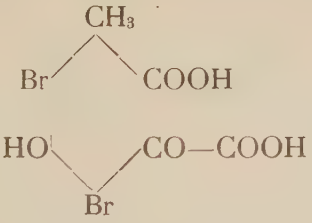
18) Armstrong und Harrow, Chem. Soc. 1876, I, 474.



Die Oxydation, bei der die Bromatome im Molekül bleiben, sollte dagegen über deren Stellung Auskunft geben. Als Analogon zur Cochenillesäure müfste aus Tribromcoccin entstehen:



Diese Methyldibromoxyphtalsäure ist von Will und Leymann[19]) durch Oxydation von α- und β-Bromcarmin, von Miller und Rohde[20]) durch Alkalispaltung aus α-Bromcarmin erhalten worden. Will und Leymann erhielten bei der Oxydation mit Permanganat aus β-Bromcarmin aufserdem eine der Phtalonsäure entsprechende Verbindung, die Dibromoxymethylbenzoyldicarbonsäure:

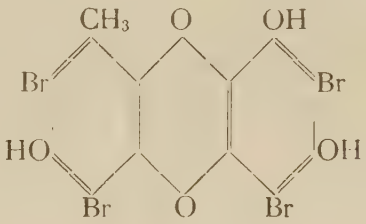


Die Entstehung der letzteren Verbindung bei der Oxydation von Tribromcoccin mit Permanganat ist nun sehr wahrscheinlich gemacht, wenn ich sie auch noch nicht einwandfrei nachweisen konnte.

---

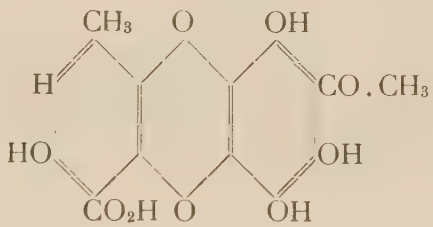
19) Ber. 18, 3180.
20) Ber 26, 2663.

Das Tetrabromcoccin entsteht, wie schon erwähnt, mit dem Tribromcoccin zusammen. Da im Tribromcoccin kein freies Wasserstoffatom mehr vorhanden ist, so mufs eine Hydroxylgruppe durch Brom ersetzt worden sein. Die Formel ergibt sich auch tatsächlich zu $C_{15}H_6Br_1O_5$ und die Verbindung enthält nur noch drei Hydroxylgruppen. Das führt zu einer Strukturformel:



Welche Hydroxylgruppe durch Brom ersetzt ist, läfst sich allerdings nicht angeben. Mit obiger Formel stimmt auch, dafs Tetrabromcoccin als Acetylverbindung in Bicarbonat unlöslich ist. Die Löslichkeit der freien Verbindung ist auch hier in der Verstärkung des Säurecharakters der Phenolhydroxyle durch die Bromatome zu begründen.

Legen wir die so gewonnenen Resultate der Kermessäureformel zu Grunde, so sind von den 18 Kohlenstoffatomen 14 im Anthrachinonring, eines in der Methyl-, und eines in der Carboxylgruppe festgelegt. Es bleibt dann ein Rest von C_2H_3O, der sich wohl nur in folgender Weise einfügen läfst:



Es müfste dann allerdings Kermessäure als Keton reagieren; es ist mir jedoch, vielleicht aus Gründen einer sterischen Hinderung, nicht gelungen, ein Oxim darzustellen.

Im übrigen dürfte aber obiges Formelbild unseren jetzigen Kenntnissen von der Kermessäure und ihren Derivaten durchaus Rechnung tragen.

Bei der wichtigen Rolle, die die spektroskopische Untersuchung bei der Erkennung der Zusammengehörigkeit der Carmin-, Kermes- und Laccainsäure gespielt hat,[21]) dürfte es von Interesse sein, eine Zusammenstellung der Absorptionsspektra der neuen Abbauprodukte zu geben.

Farbe von	In H_2SO_4	In H_2SO_4 und $B(OH)_3$	In Ätzalkali	Absorptionsstreifen in H_2SO_4	Absorptionsstreifen in $H_2SO_4 + B(OH)_3$	Absorptionsstreifen in Alkali
Kermessäure	violett	stahlblau	violettrot ohne merklichen Unterschied	μμ 490 – 510 535—545	μμ 440—460 480—500 530—540 565—575	μμ 520 – 530 560 – 580
Decarboxykermessäure	blauviolett	blauviolett		500—525 verwachsen	505—520	520—530 560—580
Monobromcoccin	blaurosa	blauviolett		500—510 540 – 550	525—535	525—535 560—575
Tribromcoccin	rotviolett	tiefblau	violett	515 – 520 555—565	560 – 580	530—545 560—590
Tetrabromcoccin	himbeerrot	rotviolett	braungelb	Allgemeine Absorption im violett		
Flavokermessäure	rotbraun	rotbraun	braunviolett	Allgemeine Absorption im violett		

Diese Zusammenstellung zeigt die Zusammengehörigkeit von Kermessäure, Decarboxykermessäure, Mono- und Tribromcoccin.

21) Eine Zusammenstellung der Spektren dieser drei Farbstoffe siehe bei Goldschmidt a. a. O. S. 23.

Beim Tribromcoccin scheint durch den Einfluſs der Bromatome die Absorption durchgehends nach dem roten Ende zu verschoben.

Ein völlig anderes Verhalten zeigt die Flavokermessäure, die offenbar zu Kermessäure in keiner nahen Beziehung steht. Aber auch das Tetrabromcoccin zeigt wesentliche Unterschiede von den beiden andern Bromcoccinen. Auch dieses Verhalten erklärt sich aus unserer Formel. Auſser der chromophoren chinoiden Gruppe besitzen Kermessäure, Mono- und Tribromcoccin vier auxochrome Hydroxylgruppen, Tetrabromcoccin nur noch drei, was natürlich den Farbcharakter stark beeinfluſst. Die drei ersteren Verbindungen können also nur durch die Bromatome in ihrem Farbton modifiziert sein — die wegoxydierte $CO.CH_3$-Gruppe ist für den Farbcharakter belanglos —, was sich auch in einer Farbvertiefung von der ziegelroten Kermessäure zum roten Monobromcoccin und zum blaustichig roten Tribromcoccin äuſsert. Sobald aber eine Hydroxylgruppe durch das weniger auxochrome Brom ersetzt ist, wird die Farbe heller: Tetrabromcoccin ist gelb. Schaltet man jedoch den auxochromen Charakter der Hydroxylgruppen aus, was durch Bildung der Acetylverbindungen geschehen kann, so muſs die gröſsere Anzahl Bromatome eine stärkere Färbung hervorrufen. Tatsächlich ist die Acetylverbindung von Tetrabromcoccin gelb, die von Tribromcoccin fast farblos.

Experimenteller Teil.

Isolierung von Kermessäure.

Zur Darstellung des Farbstoffs wurde die von Dimroth[22]) angegebene Modifikation des Heiseschen[23]) Verfahrens angewandt. Die Droge wurde fein gemahlen und in Portionen von 5 kg in einem Extraktionsapparat mit Äther behandelt, um sie von Fett zu befreien. Nach etwa hundertstündigem Extrahieren mit 10 Liter Äther ist das Fett fast vollständig entfernt. Farbstoff geht nicht in nennenswerter Menge in Lösung, dagegen ziemlich viel Wachs, das in Äther ziemlich schwer löslich ist und deshalb im Extraktionskolben auskristallisiert. Man filtriert dann vom Wachs ab und destilliert den Äther; dabei bleibt das Fett als braune, leicht schmelzende Masse zurück. Aus 5 kg Kermes erhält man so etwa 100 g Wachs und 600 g Fett.

Um aus dem entfetteten Kermes den Farbstoff extrahieren zu können, der unzweifelhaft in Form eines Salzes vorhanden ist, wird er durch Behandeln mit ätherischer Salzsäure in Freiheit gesetzt. Es empfiehlt sich, die Masse vorher durch Erwärmen auf dem Dampfbad zu trocknen, da dies das Durcharbeiten erleichtert. Das Pulver wird sodann mit 3½ Liter ca. 14 proz. ätherischer Salzsäure gut durchgerührt und über Nacht stehen gelassen. Man füllt dann wieder in den Extraktionsapparat und zieht nochmals 100 Stunden mit 10 Liter Äther aus. Im Extraktionskolben findet sich dann in

22) Ber. 43, 1389 (1910).
23) Arbeiten a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt, 1895, 513.

der tief rot gefärbten Ätherlösung ein Teil des Farbstoffs zusammen mit einer gewissen Menge Wachs auskristallisiert. Man filtriert ab und behandelt die beiden Anteile getrennt. Das Ungelöste kocht man mit Alkohol aus. Dabei geht neben der leicht löslichen Kermessäure wenig Wachs in Lösung, das beim Erkalten wieder auskristallisiert. Nach dessen Entfernung fällt man die alkoholische Lösung mit einer doppeltnormalen, wäfsrigen Natriumacetatlösung. Da die Menge der aus dem Äther ausgeschiedenen Kermessäure ziemlich stark variiert, läfst sich die nötige Natriumacetatmenge nicht genau angeben; sie beträgt jedoch kaum über 50 ccm. Das ausgeschiedene braunrote saure Natriumsalz wird abgesaugt, mit heifsem Wasser übergossen und durch Zusatz von Natronlauge in Lösung gebracht. Nach der Vorschrift von Dimroth soll diese Lösung siedend heifs mit konzentrierter Salzsäure versetzt werden. Ich habe jedoch beobachtet, dafs die so dargestellte Kermessäure eine nicht unerhebliche Menge von Natriumsalz enthielt, obwohl die alkalische Lösung filtriert worden war. Da das schwer lösliche saure Natriumsalz, wenn einmal ausgefallen, auch von starker überschüssiger Salzsäure nicht leicht zerlegt wird, scheint es deshalb vorteilhafter, die alkalische Lösung unter gutem Umrühren in heifse Salzsäure zu geben. Auch empfiehlt es sich, statt Natronlauge Karbonat anzuwenden, da so die Neigung zur Oxydation geringer ist. Die Kermessäure fällt so in feinen roten Nädelchen aus, die am andern Tag abgenutscht und mit verdünnter Salzsäure, schliefslich mit wenig Wasser gewaschen werden.

Um den im Extraktionsäther befindlichen Anteil zu isolieren, schüttelt man diesen mit 250—350 ccm Natriumacetatlösung durch. Im Äther bleibt mit brauner Farbe ein anderer Farbstoff gelöst, während die Kermessäure als braunrotes saures Natriumsalz gefällt wird. Dieses wird abgesaugt und mit Natriumacetat, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und auf die oben beschriebene Art weiter verarbeitet.

Die so gewonnene Kermessäure, die in einer Ausbeute von 50—55 g erhalten wird, ist jedoch nicht rein. Eine sehr scharfe Probe auf die Reinheit bildet die Reaktion mit Borsäure-Schwefelsäure, die von R. E. Schmidt[24]) bei Oxyanthrachinonen angewandt wurde. Man gibt zu 100 g konzentrierter Schwefelsäure 20 g

---

24) Formanek, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. I, 206 (1908).

Borsäure und läfst unter häufigem Umschütteln etwa 12 Stunden stehen, bis Lösung eintritt. Gibt man hiervon einige Tropfen zur Schwefelsäurelösung von Kermessäure, so schlägt die vorher violettrote Farbe in ein tiefes Blau um, falls der Farbstoff völlig rein ist. Schon geringe Verunreinigungen machen sich dadurch bemerkbar, dafs man ein stumpfes Blau oder, bei unreiner Substanz, ein schmutziges Blauviolett erhält.

Ich versuchte nun zunächst, die Kermessäure durch Umkristallisieren zu reinigen. Während man mit kleinen Mengen durch Lösen in Methylalkohol und Zugabe des gleichen Volumens Wasser, eventuell durch nochmaliges Umkristallisieren aus 80 proz. Essigsäure, ein recht reines Präparat erhält, ist dies bei grofsen Mengen weniger leicht und auch ziemlich verlustreich. Es wurde deshalb versucht, durch Extrahieren mit Äther die Beimengung zu beseitigen. Aber auch dieses Verfahren führt erst nach häufigem Extrahieren und nicht ganz vollständig ans Ziel. Dagegen fand ich eine glatte und ziemlich quantitative Reinigung in folgender Methode:

Man löst die Kermessäure in Alkohol und fällt heifs mit doppeltnormaler Natriumacetatlösung. Dann erwärmt man mindestens eine halbe Stunde lang unter Zugabe von überschüssigem Natriumacetat, filtriert heifs und wäscht mehrmals mit heifser Natriumacetatlösung. Das Filtrat scheidet nach längerem Stehen ein mehr gelbbraunes Natriumsalz ab. Während nämlich das saure Natriumsalz der Kermessäure in Natriumacetat fast unlöslich ist, geht das Natriumsalz der Beimengung unter diesen Bedingungen leicht in Lösung und kristallisiert beim Erkalten wieder aus. Aus dem so behandelten Natriumsalz der Kermessäure erhält man durch Lösen in Karbonat und Zersetzen mit Salzsäure einen Farbstoff, der für alle Zwecke der weiteren Verarbeitung hinreichend rein ist. Das Natriumsalz des Filtrats wird in entsprechender Weise auf die freie Säure verarbeitet. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Reinigungsmethode erhält man daraus schliefslich die Flavokermessäure in einer Ausbeute von etwa 3 g aus 5 kg Kermes.

Eigenschaften der Kermessäure.[25])

Die auf obigem Wege gewonnene reine Kermessäure stellt ein gelbrotes bis dunkelrotes Pulver dar, je nach der Gröfse der aus-

25) Nach Dimroth a. a. O.

geschiedenen Kristalle. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich, jedoch nicht völlig unlöslich, und verleiht diesem eine gelbstichig rote Farbe; in heifsem Wasser ist sie etwas leichter löslich und kristallisiert daraus in feinen Nädelchen; ein Zusatz von Salzsäure verringert die Löslichkeit. Sie ist leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, ziemlich löslich in Äther, unlöslich in Benzol und Chloroform. Aus Eisessig, in dem sie sich bei Gegenwart von wenig Wasser in der Hitze leicht löst, kristallisiert sie in schönen, zu Büscheln vereinigten Nadeln.

Im Schmelzpunktsröhrchen färbt sie sich von 250° an dunkel ohne zu schmelzen. Bei stärkerem Erhitzen gibt sie viel Kohle und wenig rotes Sublimat.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Kermessäure unzersetzt mit violettroter Farbe; das Spektrum zeigt zwei Absorptionsstreifen bei 500 und 545 μμ. Auf Zusatz von Borsäure schlägt die Farbe in blau um und im Spektrum treten zwei neue Absorptionsstreifen im Grüngelb und Orange, bei 570 und 630 μμ, auf.

Die Lösung von Kermessäure in Natriumbikarbonat ist je nach der Menge desselben von ziegelroter bis violettroter Farbe; durch Natronlauge wird der violettrote Ton deutlicher und die Lösung ist von der Alkalifarbe der Carminsäure und der Laccainsäure nicht zu unterscheiden.

Auch verdünntes Natriumacetat löst leicht unter Bildung des sauren Salzes.

Kermessäure färbt Wolle aus saurem Bade mit orangeroter Farbe an, ohne dafs jedoch das Bad entfärbt wird. Die Ausfärbung auf Zinnbeize ist scharlachrot, weniger blaustichig als die Carminsäurefärbung; mit Tonerde gebeizte Wolle wird prächtig bordeaux gefärbt. Diese Ausfärbungen zeichnen sich durch grofse Lichtbeständigkeit aus.

Eigenschaften der Flavokermessäure.

Flavokermessäure zeigt im Vergleich zu Kermessäure eine mehr braunrote Farbe. Aus Alkohol kristallisiert sie in langen, der Kermessäure sehr ähnlichen Nadeln, aus Eisessig und wenig Wasser in breiteren, vielfach durchkreuzten Prismen. In der Löslichkeit steht sie der Kermessäure sehr nahe, ist jedoch in allen für diese anwendbaren Solventien leichter löslich. Die wäfsrige Lösung ist braungelb gefärbt, die Lösung in Schwefelsäure rotbraun. Auf Zu-

satz von Borsäure zeigt sich kein wesentlicher Farbenumschlag, sondern eine Aufhellung. Da Kermessäure unter diesen Umständen durch den Umschlag nach Blau eine intensive Farbvertiefung erleidet, bildet diese Reaktion eine scharfe Probe auf die Reinheit der Flavokermessäure. Die Lösung in Natronlauge ist ähnlich wie die der Kermessäure, jedoch mehr braunstichig.

Zur Analyse wurde die Substanz aus Eisessig umkristallisiert. I und II sind im Vakuum der Quecksilberpumpe bei 100°, III bei 61° (Chloroform) zur Gewichtskonstanz getrocknet. I und II sind im Schiffchen mit Kupferoxyd, III mit Bleichromat gemischt verbrannt.

I. 0,2100 g Substanz: 0,4620 g CO_2, 0,0606 g H_2O.
II. 0,2257 g Substanz: 0,4959 g CO_2, 0,0677 g H_2O.
III. 0,2764 g Substanz: 0,6077 g CO_2, 0,0809 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_8O_6$:	60,00% C	3,10% H.
Gefunden:	I. 60,00 II. 59,71 III. 59,96	I. 3,23 II. 3,34 III. 3,27.

Die Spektren der alkalischen und schwefelsauren Lösung zeigen durchaus keine Ähnlichkeit mit denen der Kermessäure. Sie weisen keine Absorptionsstreifen auf, sondern absorbieren das ganze violette Ende des Spektrums. Und zwar läfst die alkalische Lösung nur rot durch, die schwefelsaure Lösung absorbiert bis gelb; auf Zusatz von Borsäure wird auch dieses noch durchgelassen. Dieses Verhalten, sowie die Bruttoformel machen es sehr wahrscheinlich, dafs zwischen Kermessäure und Flavokermessäure keine genetischen Beziehungen bestehen, dafs diese überhaupt nicht zur Gruppe der Cochenillefarbstoffe — Carminsäure, Laccainsäure, Kermessäure — gehört.

Eine weitere Untersuchung der Flavokermessäure wurde wegen der geringen Ausbeute unterlassen.

Ebenso wurde von der Untersuchung des braunen Farbstoffs, der beim Ausschütteln des Extraktionsäthers mit Natriumacetat im Äther gelöst bleibt, und den Heise[26]) als „zweiten Farbstoff" auf Spektren und Lösungsfarben prüfte, abgesehen.

Wachs aus Kermes.

Zur Reinigung wird das bei der Ätherextraktion erhaltene Wachs mit Alkohol und etwas Salzsäure ausgekocht, um den Farbstoff zu

26) Heise, a. a. O.

entfernen. Durch häufiges Umkristallisieren aus siedendem Chloroform erhält man schliefslich das reine Wachs als weifse, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 81°.

Ich habe dann versucht, durch Verseifen mit alkoholischem Kali die Säure und den Alkohol zu isolieren. Diese Arbeit wurde später im hiesigen Laboratorium von Herrn Sherndal fortgesetzt. Diesem gelang es, das Wachs als Cerotinsäurecerylester $C_{52}H_{104}O_2$ zu identifizieren. (Smp. 82°.)[27]) Damit stimmen auch die von mir ausgeführten Analysen überein:

Berechnet für $C_{52}H_{104}O_2$:	82,02% C	13,78% H.
Gefunden:	I. 81,76 II. 81,46	I. 13,72 II. 13,68.

Versuche zur Veresterung von Kermessäure.

1 g Kermessäure wird mit 50 ccm absolutem Alkohol und wenig konzentrierter Schwefelsäure mehrere Stunden am Rückflufskühler gekocht; dann gieſst man in Wasser und läfst im Vakuum den gröfsten Teil des Alkohols abdunsten. Der entstandene rote Niederschlag wird in eine Lösung von Natriumbicarbonat eingetragen, in die man ständig Kohlensäure einleitet, um sie karbonatfrei zu halten. Der entstandene Ester müfste unter diesen Bedingungen unlöslich sein. Die Substanz ging jedoch leicht und vollkommen in Lösung, war also unveränderte Kermessäure.

Auch die energische Methode von Rosanoff und Prager,[28]) welche auch in Fällen sterischer Hinderung noch zum Ziele führt, gab kein besseres Resultat. Ein Teil Kermessäure wurde mit 15 Teilen wasserfreiem Methylalkohol ca. 40 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Die Flüssigkeit wurde zur Trockne verdampft. Der Rückstand löste sich mit Ausnahme eines sehr geringen kohligen Restes in Bicarbonat.

Darstellung von Decarboxykermessäure.

1 g Kermessäure wird mit 50 ccm Wasser im Einschlufsrohr 10—15 Stunden auf 180° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres läfst sich Kohlensäure nachweisen. Das Rohr ist von langen, dunkelroten Kristallnadeln erfüllt, die abgesaugt und aus 80 proz. Essigsäure umkristallisiert werden. Die wäfsrige Flüssigkeit gibt beim

---

27) Unveröffentlichte Privatmitteilung.
28) Zeitschrift für physik. Chemie 66, 275 (1909).

Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag, der nach Farbe und Farbreaktionen vorwiegend oder ausschliefslich aus unveränderter Kermessäure besteht.

Decarboxykermessäure kristallisiert in roten Nädelchen von schönem Glanz, die dunkler gefärbt sind wie Kermessäure. In Wasser ist sie sehr schwer löslich, in Bicarbonat löst sie sich, da ihr die Carboxylgruppe fehlt, fast gar nicht. In Natronlauge ist sie mit violettroter Farbe löslich, die von alkalischer Kermessäurefarbe nicht zu unterscheiden ist. Die Farbe in konzentrierter Schwefelsäure ist mehr blau als Kermessäure. Mit Borsäure ist kein wesentlicher Unterschied zu bemerken.

Das Spektrum der alkalischen Lösung ist mit dem der Kermessäure völlig identisch — Absorptionsstreifen bei 520—530 und 560 bis 575 μμ. Das Schwefelsäurespektrum zeigt dagegen einen sehr verwaschenen Streifen bei 500—525 μμ, der auf Zusatz von Borsäure schärfer wird.

Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, fängt Decarboxykermessäure über 150° an zu sublimieren, färbt sich von 250° an dunkel und verkohlt, ohne zu schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum der Quecksilberpumpe bei 100° getrocknet und im Schiffchen mit Bleichromat verbrannt.

I. 0,2282 g Substanz: 0,5229 g CO_2, 0,0737 g H_2O.
II. 0,2809 g Substanz: 0,6441 g CO_2, 0,0923 g H_2O.
III. 0,2179 g Substanz: 0,4992 g CO_2, 0,0723 g H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{12}O_7$:	62,20% C.	3,66% H.
Gefunden:	I. 62,49 II. 62,53 III. 62,48	I. 3,61 II. 3,67 III. 3,71.

Oxydation der Decarboxykermessäure.

Die Oxydation der Decarboxykermessäure, die zu β-Coccinsäure führen sollte, wurde unter entsprechenden Bedingungen versucht, wie man aus Kermessäure Cochenillesäure erhält. Es wurde nämlich die Lösung in Natronlauge mit einem Überschufs von Perhydrol versetzt, und längere Zeit stehen gelassen oder auf dem Wasserbad erwärmt. Aber trotz Abänderung der Perhydrolmenge, des Katalysators und der Alkalikonzentration, und trotz verschiedener Aufarbeitung der Oxydationslösung — Ausziehen der angesäuerten Lösung mit Äther oder Essigester, Darstellung von Baryum-

salzen — gelang es mir nicht, aufser Oxalsäure eine kristallisierte Verbindung zu isolieren.

Reduktion von Decarboxykermessäure.

Löst man Decarboxykermessäure in überschüssigem Ammoniak, schüttelt mit Zinkstaub und erwärmt auf dem Wasserbad, so erhält man eine braune Lösung, die grofse Neigung zeigt, sich wieder zu oxydieren. Beim Versetzen der filtrierten Lösung mit Salzsäure erhielt ich einen gelben, gelatinösen Niederschlag, der sich beim Trocknen braun färbte.

Da dieser Versuch in erster Linie angestellt war, um das Verhalten der Decarboxykermessäure mit dem des Coccinons zu vergleichen, unterliefs ich die weitere Untersuchung des Produkts, das wegen seiner leichten Oxydierbarkeit kaum einheitliche Körper versprach.

Oxydation von Decarboxykermessäure mit Salpetersäure.

In 5 ccm warme konzentrierte Salpetersäure wurden 0,2 g Decarboxykermessäure eingetragen und dann einige Zeit gekocht, bis die Farbe hell wurde. Schon bei mäfsigem Eindampfen auf dem Wasserbad kristallisierte ein blafsgelber Körper aus, der unscharf bei 180° schmolz und beim Erhitzen verpuffte. In heifsem Wasser und in Äther ist er leicht löslich, gibt mit Baryumacetat und Alkohol kleine gelbe Kristalle, mit basischem Bleiacetat einen gelben Niederschlag, der beim Kochen rot wird. Dieses Verhalten charakterisiert die Verbindung als Nitrococcussäure. In den Mutterlaugen findet sich viel Oxalsäure.

Versuche zur Oxydation der Kermessäure.

Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd.

3 g Kermessäure werden in verdünnter Natronlauge gelöst und mit 3—4 ccm Perhydrol versetzt. Die Lösung, die sich stark erwärmt, wird mit Wasser gekühlt. Schliefslich wird noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Die ursprünglich blaurote Farbe schlägt in rot, dann in braunrot um. Beim Ansäuern mit Salzsäure entsteht eine geringe Menge eines braunschwarzen Niederschlags, von dem abfiltriert wird. Das Filtrat wird ausgeäthert und der

Ätherrückstand durch Behandeln mit Essigester in einen löslichen und unlöslichen Anteil getrennt. Der unlösliche Teil wurde nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol und Chloroform durch das in heifsem Wasser schwer lösliche Baryumsalz und den Schmelzpunkt 224° als Cochenillesäure identifiziert. Der in Essigester lösliche Teil bestand, wie sich am Verhalten der Baryumsalze zeigte, noch aus mindestens zwei Körpern.

Da demnach die Oxydation sehr uneinheitlich und in der Hauptsache unter Bildung von Cochenillesäure verlaufen war, wurde versucht, die zum Eintreten des oben beschriebenen Farbenumschlags nötige Sauerstoffmenge zu ermitteln und ohne Überschufs von Perhydrol zu oxydieren.

Zu diesem Zweck wurden 0,220 g Kermessäure in alkalischer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd von bekanntem Gehalt (2,24%) oxydiert. Der Umschlag nach rot, ohne blaue Nuance, erfolgte nach Zugabe von 2,1 ccm Wasserstoffsuperoxyd, der Umschlag nach braunrot, der viel weniger scharf ist, nach weiteren 2—3 ccm. Die Menge entspricht einem Verbrauch von 2, bzw. 4—5 Mol. (Berechnet: 1,8 ccm für zwei Mol.)

Aber auch die Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd in dem so ermittelten Verhältnis führte zu keinem einheitlicheren Produkt. Nachdem dann bei einer gleichzeitigen Arbeit über Laccainsäure im hiesigen Institut gute Erfahrungen mit der Anwendung von Katalysatoren bei der Oxydation mit Perhydrol gemacht worden waren,[29]) versuchte ich ebenfalls auf diese Weise zu oxydieren.

Am geeignetsten hierzu erwies sich Kobaltnitrat, das ich folgendermafsen anwandte: 0,4 g Kermessäure werden in 25 ccm Wasser unter Zufügen einiger Tropfen Natronlauge gelöst und 0,8 ccm Perhydrol zugegeben. Auf Zusatz einer Spur Kobaltnitrat erfolgt stürmische Reaktion und momentaner Farbenumschlag. Da jedoch bei nicht genügend weitgehender Oxydation das entstandene Produkt — wohl eine chinoide Stufe — leicht wieder Kermessäure zurückbildet, prüft man in folgender Weise auf Vollständigkeit: Man säuert eine Probe mit Eisessig an, gibt schweflige Säure zu, erwärmt und macht wieder alkalisch. Hierbei darf nicht der blaurote Ton der alkalischen Kermessäurelösung auftreten, sondern die Flüssigkeit mufs braunrot gefärbt sein.

---

29) Goldschmidt, Inauguraldissertation S. 39. München 1912.

Die Aufarbeitung dieser Oxydationslösung machte nun erhebliche Schwierigkeiten. Ich versuchte zunächst, die mit Salzsäure oder mit Eisessig angesäuerte Lösung mit Äther oder Essigester zu extrahieren, erhielt jedoch keine kristallisierende Verbindung. Es lag nun nahe, anzunehmen, dafs durch die überschüssige Säure die entstandenen Oxydationsprodukte weiter verändert würden. Ich neutralisierte deshalb bis zur sauren Reaktion auf Congo- oder Lackmuspapier, erhielt aber auch so nur dunkle Schmieren aus dem Extraktionsmittel. In einer Lösung, deren Alkaligehalt bekannt war und die mit der genau entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzt wurde, schieden sich allerdings nach wochenlangem Stehen einige rote Kristalle ab, doch war dies bei wiederholten Versuchen nicht zu bemerken.

Ich versuchte dann, die entstandene Oxydationssäure in Form eines Salzes zu isolieren. Dazu erwies sich schliefslich folgende Methode als geeignet: 2 g Kermessäure werden unter Zugabe von 4 ccm 20 proz. Natronlauge in 150 ccm Wasser gelöst, ein Tropfen verdünnte Kobaltnitratlösung zugegeben und mit 4 ccm Perhydrol versetzt. Nach einigem Stehen prüft man wie oben auf Vollständigkeit der Reaktion. Man macht dann schwach essigsauer, erhitzt zum Sieden und gibt eine heifse Lösung von 4 g Baryumacetat in 40 ccm Wasser zu, filtriert sofort und läfst langsam erkalten. Das ausfallende Baryumsalz wird mit heifser Salzsäure zerlegt. Beim Erkalten erhält man braunrote Kristalle, die sich aus verdünnter Salzsäure umkristallisieren lassen.

Man kann diese Oxydationssäure auch direkt gewinnen, wenn man, statt die Lösung mit Essigsäure anzusäuern, unter Kühlung schweflige Säure einleitet. Dabei wird die Farbe heller, etwa kirschrot. Man gibt dann überschüssige konzentrierte Salzsäure zu, worauf sich die Oxydationssäure abscheidet.

Die Ausbeute beträgt nur etwa 25 Prozent der angewandten Kermessäure. Aufserdem ist das Produkt noch durch Kermessäure verunreinigt. Zur Trennung löst man in Alkohol, gibt überschüssige 2n-Essigsäure zu, erwärmt und versetzt mit einem geringen Überschufs von Baryumacetatlösung. Dann erwärmt man mehrere Stunden auf dem Wasserbad. Dabei geht das Baryumsalz der Oxydationssäure in Lösung, während das zunächst flockig ausgefallene Baryumsalz der Kermessäure kristallinisch und unlöslich wird. Solange diese Umwandlung nicht eingetreten ist, ist es dagegen immer noch etwas löslich. Die vollständige Umwandlung läfst sich unter

dem Mikroskop feststellen. Bei einem Versuch mit gröfseren Mengen trat jedoch dieser im Vorversuch beobachtete Verlauf nicht ein, vielmehr war selbst nach tagelangem Erwärmen das Baryumsalz der Kermessäure noch teilweise flockig und ging ins Filtrat.

An dieser Schwierigkeit der Trennung und an der geringen Ausbeute scheiterte somit die Gewinnung der Oxydationssäure in einer zur weiteren Untersuchung ausreichenden Menge.

Oxydation der Tetraacetylkermessäure.

Nachdem sich gezeigt hatte, dafs die Oxydation von Kermessäure leicht zu weit geht, lag der Gedanke nahe, eine Verbindung der Oxydation zu unterwerfen, in der die Hydroxylgruppen, die wahrscheinlich dem Sauerstoff einen günstigen Angriffspunkt bieten, festgelegt sind. Ich benützte dazu die von Dimroth[30]) beschriebene Tetraacetylkermessäure.

In einer Lösung von 0,3 g Natriumbicarbonat in 75 ccm Wasser, in die zur Vermeidung von Carbonatbildung ständig Kohlensäure eingeleitet wurde, wurden 0,5 g Tetraacetylkermessäure gelöst und dazu 2,5 ccm einer 5 proz. Kaliumpermanganatlösung gegeben. Geschah dies unter Eiskühlung und wurde die Lösung rasch weiter verarbeitet, so erhielt man unveränderte Tetraacetylkermessäure zurück. Liefs man aber die Lösung unter Einleiten von Kohlensäure einige Zeit stehen, so fiel beim Ansäuern statt der gelben Tetraacetylverbindung eine orangerote Verbindung aus, die in Äther viel leichter löslich war. Ich nahm an, dafs es sich hier durch die schwache Alkaliwirkung des Bicarbonats um eine partielle Verseifung handle. Eine derartige Verbindung, in der nur ein Teil der Hydroxylgruppen acetyliert ist, mufste für meine Zwecke sehr geeignet sein, da die Tetraacetylverbindung gar nicht, Kermessäure zu leicht von Oxydationsmitteln angegriffen wird.

Zur Darstellung dieser partiell verseiften Verbindung war die Methode mit Natriumbicarbonat unbequem. Denn wollte man die Entstehung von Carbonat und damit die völlige Verseifung bis zur Kermessäure ausschliefsen, so müfste man fortwährend Kohlensäure einleiten. Eine Lösung von Dinatriumphosphat hat jedoch die gleiche Hydroxylionenkonzentration wie Bicarbonatlösung und kann mit demselben Erfolg benutzt werden. Zur Darstellung der Verbindung verfuhr ich so:

30) Dimroth, a. a. O.

1 g Tetraacetylkermessäure bleibt mit einer Lösung von 4 g Dinatriumphosphat $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ längere Zeit, mindestens 16 bis 18 Stunden, stehen. Die rote Lösung wird unter Umrühren in Salzsäure gegossen, wobei die Hauptmenge der Verbindung als orangeroter Niederschlag ausfällt. Den Rest gewinnt man durch Ausäthern der Lösung und Fällen mit Gasolin. Auch der mit Salzsäure entstandene Niederschlag wird zur Trennung von nicht angegriffener Tetraacetylverbindung in Äther gelöst. Aus verdünntem Eisessig umkristallisiert, bildet die Verbindung gelbrote, glänzende Kristallbüschel.

Eine später vorgenommene Acetylbestimmung ergab zwar das Fehlen von Acetylgruppen. Es ist jedoch möglich, dafs bei der Darstellung des Analysenmaterials eine völlige Verseifung zu Kermessäure eingetreten ist. Andernfalls wäre meine angeblich geringer acetylierte Verbindung ein Gemisch von Kermessäure und Tetraacetylkermessäure gewesen. Auf die nähere Untersuchung dieser Verhältnisse wurde jedoch nicht weiter eingegangen, da die Oxydation der Verbindung sowohl in alkalischer Lösung mit Permanganat, wie auch in Acetonlösung und Schwefelsäure mit Permanganat aufser Oxalsäure kein fafsbares Produkt lieferte.

Oxydationsversuche mit andern Oxydationsmitteln.

Eine Lösung von Kermessäure in Natriumcarbonat wurde mit unterchlorigsaurem Natrium versetzt, bis für ein Molekül Kermessäure zwei Moleküle Sauerstoff verbraucht waren. Weder die Extraktionsrückstände mit Äther und Aceton, noch die über die Baryumsalze gewonnenen Säuren lieferten aufser Oxalsäure ein isolierbares Oxydationsprodukt.

Suspendiert man Kermessäure in wenig Eisessig und leitet unter fortwährendem sorgfältigem Verreiben nitrose Gase (aus Salpetersäure und arseniger Säure) ein, so findet allmählich eine Umwandlung in ein braunes Kristallpulver statt, das abgesaugt und mit wenig Eisessig gewaschen wird. Es wird mit etwas Wasser versetzt und schweflige Säure zugegeben, wobei sich ein roter Körper abscheidet, der aus verdünntem Alkohol oder Eisessig umkristallisiert werden kann und sich als stickstoffhaltig erweist.

Versuche zur Reduktion der Kermessäure.

Kermessäure wird in Eisessig suspendiert und unter Erwärmen auf dem Wasserbad festes Jodphosphonium zugegeben. Die Sub-

stanz muſs während der Reaktion gut verrieben werden, um sich völlig umzusetzen. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daſs eine herausgenommene Probe sich in Natronlauge mit rein braungelber Farbe löst. Die essigsaure Reaktionslösung färbt sich schlieſslich braungelb und es scheidet sich ein gelber Körper ab, der nach dem Erkalten abfiltriert wird. Das Filtrat, das mit Wasser verdünnt längere Zeit stehen blieb, schied groſse rote Kristalle ab, die sich in Natronlauge mit blauer Farbe lösen. Sie sind wahrscheinlich identisch mit einer von Dimroth[31]) bei der Reduktion von Kermessäure mit Jodwasserstoff aus einem zunächst entstehenden Perjodid erhaltenen Säure $C_{18}H_{12}O_8$. — Der oben erwähnte gelbe Körper war nicht einheitlich, enthielt vielmehr farblose Kristalle. Es wurde deshalb versucht, die Reduktion vollständig zu diesem farblosen Körper zu leiten.

1 g Kermessäure wurde mit Eisessig und 10 ccm Jodwasserstoffsäure unter allmählichem Eintragen von Jodphosphonium im Ölbad am Rückfluſskühler eine Stunde lang gekocht. Es entsteht eine klare Lösung von rotgelber Farbe, die auf Zusatz von schwefliger Säure fast völlig verschwindet, also vom Jod herrührt. Aus der entfärbten Reaktionslösung konnten zwar teilweise durch Verdünnen mit Wasser, teilweise durch Ausäthern der verdünnten Lösung kristallinische Rückstände gewonnen werden. Diese zeigten jedoch sehr groſse Neigung, sich, wahrscheinlich durch Oxydation, gelb bis rot zu färben. Ich versuchte dann auch, diese Oxydation zu vervollständigen und so ein einheitliches Produkt zu erhalten, indem ich die Reduktionsprodukte in Natronlauge löste und Luft durchleitete, bis die ursprünglich braungelbe Färbung in rot überging. Aus dem Rückstand des Essigesters, mit dem ich die angesäuerte Lösung extrahierte, erhielt ich jedoch keine Kristalle.

Bromierung der Kermessäure.

Bromierung in kalter, 50proz. Essigsäure.

0,2 g Kermessäure werden in 30 ccm 50proz. Essigsäure heiſs gelöst, von wenig Ungelöstem abfiltriert und rasch mit Eis gekühlt, um eine möglichst feine Suspension zu erreichen. Dazu gibt man unter guter Kühlung im Kältegemisch rasch 0,5 ccm Brom.

---

31) Ber. 43, 1395 (1910).

Bisweilen tritt klare Lösung ein, aus der sich rasch gelbe Kristalle abscheiden; in andern Fällen geht die Umwandlung ohne völlige Lösung vor sich. Die gelben Kristalle, unter dem Mikroskop feine Nadeln, werden abgesaugt und mit wenig Essigsäure gewaschen. An der Luft färben sie sich rasch dunkel. Man kocht sie einige Zeit mit Eisessig, wobei man eine tiefrote Lösung erhält. Beim Erkalten scheiden sich daraus lange rote Nadeln ab, die mit dem später zu besprechenden Tribromcoccin identisch sind.

Die Eisessigmutterlaugen geben beim Verdünnen mit Wasser einen braungelben Niederschlag.

Aus den Bromierungsmutterlaugen erhält man beim Verdünnen mit Wasser einen hellgelben Niederschlag, der anfangs sehr feinpulvrig ist, sich aber bald zusammensetzt und gut abgesaugt werden kann. Er ist unlöslich in Äther, Gasolin und Benzol, sowie in kaltem Wasser, leichter in heifsem Wasser und Essigsäure, sehr leicht in Alkohol und Essigester. Er läfst sich aus Eisessig umkristallisieren, aus dem man ihn in kleinen, gelben Nadeln erhält. In Schwefelsäure löst er sich nicht.

Fällt man die Mutterlaugen von der Bromierung nicht mit Wasser, sondern engt sie ein, so erhält man gelbe, radial angeordnete Kristallnadeln, die wahrscheinlich mit den durch Wasser ausgefällten identisch sind.

Bromierung in 50proz. Essigsäure in der Hitze.

0,2 g Kermessäure werden in 30 ccm 50proz. Essigsäure gelöst und zur siedend heifsen Lösung 0,6—0,7 ccm Brom zugegeben, wobei stürmische Reaktion eintritt. Dann kocht man noch etwa eine Minute lang. Die Lösung färbt sich gelb und fängt rasch an, Kristalle abzuscheiden. Diese wurden am andern Tag abgesaugt und mit wenig Essigsäure gewaschen.

Beim Umkristallisieren aus Eisessig erhielt ich zunächst eine Fraktion, die aus gut ausgebildeten gelben Spiefsen bestand. Diese lösten sich in konzentrieter Schwefelsäure nicht, in Natriumacetat schön gelb, in Natronlauge mit etwas stumpferer Farbe.

Eine zweite Fraktion bestand aus einem Gemisch dieser Kristalle mit undeutlich ausgebildeten Kriställchen.

Nach mehrtägigem Stehen schieden sich schliefslich feine, fast farblose Nadeln ab, die in Schwefelsäure unlöslich, in Natriumacetat mit gelber Farbe löslich waren. Beim Kochen der soda-

alkalischen Lösung tritt eine Rotfärbung etwa von der Nuance des Fuchsins auf, und beim Ansäuern wird die Flüssigkeit unter Abscheidung eines blauroten, flockigen Niederschlags entfärbt. Der Schmelzpunkt wurde unscharf bei 246—247° gefunden. Nach diesem Verhalten ist die Substanz α-Bromcarmin. (Smp. 247—248°.)

Die Mutterlaugen der Bromierung geben beim Verdünnen mit Wasser einen gelben Niederschlag, der anscheinend mit dem bei der kalten Bromierung erhaltenen identisch ist.

Bromierung bei Gegenwart von Bromwasserstoff.

Da der bei der kalten Bromierung zunächst entstehende gelbe Körper, der mit Eisessig Tribromcoccin liefert, sich sehr rasch verfärbt, versuchte ich, dieses Zwischenprodukt in einer beständigeren Form zu fassen. Ich gab deshalb zu den Bromierungslösungen wechselnde Mengen von Bromwasserstoff, und zwar 5—15 ccm vom spez. Gewicht 1,21 (ca. 25 proz.) auf 0,2 g Kermessäure. Die unter Zugabe von 8—10 ccm Bromwasserstoff bromierten Proben gaben denn auch ein etwas haltbareres Produkt, das sich aber sehr schlecht mit Eisessig in Tribromcoccin überführen liefs. Auch war die Ausbeute (0,05 g) recht gering.

Bromierung in methylalkoholischer Lösung.

Löst man Kermessäure in Methylalkohol, gibt Brom zu und leitet schweflige Säure ein, so entsteht ein roter Niederschlag, der nach dem Umkristallisieren aus Eisessig sich als Tribromcoccin erweist.

Darstellung von Monobromcoccin.

1 g Kermessäure wird möglichst fein verrieben in 50 ccm wasserfreiem Eisessig suspendiert. Dann gibt man 2 ccm Brom zu und kocht ein bis zwei Minuten. Man filtriert von etwa nicht angegriffener Kermessäure ab und läfst erkalten. Es scheiden sich rote Kristalle von Monobromcoccin in guter Ausbeute ab (1 g aus 1 g Kermessäure).

Die Mutterlaugen wurden, um einen etwa darin vorhandenen aboxydierten Rest nachzuweisen, mit Wasserdampf destilliert. Im Destillat war nur Essigsäure nachzuweisen. Der Destillationsrückstand enthielt keine Oxalsäure; beide Anteile reagierten bei der Prüfung auf Carbonylgruppen mit Phenylhydrazin negativ. Im Destillationskolben schieden sich braune, gut ausgebildete Kristalle ab,

die sich in Schwefelsäure mit braunroter Farbe lösen, mit Borsäure keine Veränderung zeigen. Die Lösung in Bicarbonat ist, ebenso wie die in Natronlauge, braunrot. Der Körper stellt wahrscheinlich ein höheres Bromierungsprodukt dar.

Monobromcoccin bildet rote Prismen, die in Wasser, Äther und Benzol schwer löslich sind, leicht in Alkohol, noch leichter in Methylalkohol. Es läfst sich aus verdünntem Alkohol oder aus Eisessig umkristallisieren.

In Natriumbicarbonat löst es sich leicht. Die Farbe in Natronlauge ist blauviolett, ohne Unterschied von der Kermessäurefarbe. In Schwefelsäure löst es sich blaurosa, mit Borsäure wird die Farbe blauviolett. Das alkalische Spektrum zeigt die gleichen Absorptionsstreifen wie Kermessäure, bei 525–535 und 560—575 μμ. Die Lösung in Schwefelsäure absorbiert von 500—510 und 540—550 μμ, das Borsäurespektrum zeigt einen sehr verwaschenen Streifen bei 525—535 μμ.

Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, schmilzt die aus Alkohol umkristallisierte und im Vakuum bei 100° getrocknete Substanz unter Zersetzung bei 259—260°.

Zur Analyse wurde Monobromcoccin teils aus Alkohol, teils aus Eisessig umkristallisiert und im Vakuum der Quecksilberpumpe bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die trockene Substanz ist gelbstichiger gefärbt. Während der Kristallalkohol anscheinend leicht verloren geht, zeigten die aus Eisessig umkristallisierten lufttrockenen Anteile eine Gewichtsabnahme, die 2 Mol. Kristalleisessig entspricht.

I. 0,9508 g verloren 0,2104 g.
II. 0,8787 g verloren 0,1942 g.
III. 0,8750 g verloren 0,1932 g.

Berechnet für $C_{16}H_9BrO_8 + 2CH_3COOH$:

I. 0,2157 g II. 0,1993 g III. 0,1985.

Analysen:

I. 0,2011 g Substanz: 0,3445 g CO_2, 0,0395 g H_2O.
II. 0,2110 g Substanz: 0,3606 g CO_2, 0,0424 g H_2O.
III. 0,1404 g Substanz: 0,2400 g CO_2, 0,0304 g H_2O.
IV. 0,2110 g Substanz: 0,1035 g AgBr.
V. 0,2103 g Substanz: 0,1030 g AgBr.
VI. 0,6474 g Substanz: 0,3168 g AgBr.

Berechnet für $C_{16}H_9BrO_8$:

	46,94% C	2,20% H	19,55% Br.
Gefunden:	I. 46,72 II. 46,61 III. 46,62	I. 2,20 II. 2,25 III. 2,42	I. 20,88 II. 20,85 III. 20,83.

Die zu hohen Bromwerte rühren wahrscheinlich von einer geringen Beimengung eines höher bromierten Produkts her.

Kaliumsalz des Monobromcoccins.

Ein saures Kaliumsalz erhält man, wenn man 1 g Monobromcoccin mit einer Lösung von 3 g Kaliumacetat in 30 ccm Wasser übergiefst und mit 160 ccm Eisessig kocht, bis eine fast klare Lösung entsteht. Man filtriert heifs und erhält beim Erkalten braune, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die abgesaugt und zur Entfernung von Kaliumacetat mit Wasser, von etwa vorhandenem freiem Monobromcoccin mit Essigester gewaschen werden. Die Analyse deutet auf ein übersaures Salz:

I. 0,2414 g Substanz: 0,0226 g K_2SO_4.
II. 0,2604 g Substanz: 0,0254 g K_2SO_4.
Berechnet für: $C_{16}H_8BrO_8K + C_{16}H_9BrO_8$: 4,57% K.
Gefunden: I. 4,21 II. 4,38.

Acetylverbindung des Monobromcoccins.

Man gibt zu 1 g Monobromcoccin 25 g Essigsäureanhydrid und einen Tropfen Schwefelsäure, worauf rasch klare Lösung eintritt. Nach längerem Stehen gieſst man auf Eis; es scheidet sich allmählich eine gelbe Acetylverbindung ab. Diese löst sich als Carbonsäure leicht mit gelber Farbe in Bicarbonat. Mit Natronlauge wird die Lösung blaurot, indem die Acetylgruppen verseift werden.

Zur Analyse wurde die Substanz aus Eisessig umkristallisiert. Die Acetylbestimmung geschah in der Weise, daſs eine gewogene Menge mit Kalilauge in Wasserstoffatmosphäre in der Wärme verseift und nach Übersättigen mit Phosphorsäure die Essigsäure mit Wasserdampf abdestilliert und mit $n/_{10}$-Kalilauge titriert wurde.

I. 0,2445 g Substanz: 0,4426 g CO_2, 0,0685 g H_2O.
II. 0,2804 g Substanz verbrauchten 18,8 ccm $n/_{10}$-Kalilauge.
III. 0,2969 g Substanz verbrauchten 20,4 ccm $n/_{10}$-Kalilauge.

Berechnet für $C_{16}H_5BrO_4(CH_3COO)_4$: 49,91% C 2,97% H.
Gefunden: 49,37% C 3,13% H.

Berechnet für die Acetylbestimmung:

II. 19,4 ccm KOH = 0,1166 g Essigsäure.
III. 20,6 ccm = 0,1235 g.
Gefunden: II. 18,8 ccm = 0,1128 g.
III. 20,4 ccm = 0,1224 g.

Es gelang auch auf folgendem Wege, die Anwesenheit von vier Hydroxylen nachzuweisen.

Basizitätsbestimmung von Monobromcoccin.

Eine gewogene Menge Substanz wird heifs in Alkohol in einem Mefskolben von 250 ccm gelöst, dann ein bestimmtes Volumen Barytwasser von bekanntem Gehalt zugegeben und, um völlig basisches Salz zu erhalten, eine Zeit lang auf dem Wasserbad digeriert. Dann läfst man erkalten, füllt mit kohlensäurefreiem Wasser bis zur Marke auf und filtriert unter Ausschlufs von Kohlensäure; vom Filtrat wird ein gewisser Teil mit Salzsäure zurücktitriert und so der Verbrauch an Baryt bestimmt. Das Filtrat war ganz schwach gefärbt, so dafs es sich ohne Indikator titrieren liefs. Bei dem starken Färbvermögen ist die in Lösung gegangene Menge jedenfalls äufserst gering und ohne Einfluſs auf das Resultat.

0,2330 g Substanz wurden mit 50 ccm 0,2602-normalem Barytwasser versetzte, auf 250 ccm aufgefüllt und je 50 ccm des Filtrats mit 0,09368-normaler Salzsäure titriert. Da das Monobromcoccin eine Carbonsäure ist, so müssen für jedes Molekül bei Anwesenheit von vier Hydroxylgruppen fünf Äquivalente Baryt verbraucht werden.

Berechnet für vier Hydroxylgruppen:

5 × 21,70 ccm HCl = 0,4494 g Barytverbrauch.
Gefunden: I. 5 × 21,70 ccm HCl = 0,4492 g.
II. 5 × 21,65 ccm HCl = 0,4529 g.

Berechnetes Molekulargewicht: 409. Gefunden: I. 409,2 II. 405,9.

Monobromcoccin mit Phenylhydrazin.

Löst man Monobromcoccin in Alkohol und gibt einige Tropfen Phenylhydrazin zu, so erhält man nach einigen Stunden Kristalle, die nach dem Absaugen und Trocknen blauviolett aussehen. Um zu entscheiden, ob hier ein Phenylhydrazinsalz oder ein Phenylhydrazon oder aber ein Phenylhydrazinsalz eines Phenylhydrazons vorliegt, wurde ein Teil in verdünnter Sodalösung gelöst. Dadurch

wird nur das Salz, nicht aber das Phenylhydrazon gespalten. Beim Ausäthern erhält man eine Ätherlösung von Phenylhydrazin, die ausgeätherte Lösung gibt mit Salzsäure einen roten Niederschlag, der stickstofffrei und nach seinem ganzen Verhalten Monobromcoccin ist. Demnach war die Verbindung nur ein Phenylhydrazinsalz. Damit stimmt auch überein, dafs in essigsaurer Lösung, wo keine Salzbildung stattfinden kann, eine Kristallausscheidung auch nach mehreren Tagen nicht zu beobachten war.

Das Phenylhydrazinsalz konnte nicht zur Analyse gebracht werden, da es im Exsikkator ständig an Gewicht verlor und sich dabei immer mehr rot färbte, also anscheinend allmählich das ganze Phenylhydrazin weggeht.

Monobromcoccin beim Erhitzen im Einschmelzrohr.

1 g Monobromcoccin wurde mit 50 ccm Wasser sechs Stunden lang auf 200° erhitzt. Das Rohr ist mit hellroten Kristallen angefüllt, die unter dem Mikroskop als feine Nadeln erscheinen. Sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure tief blau und geben mit Borsäure keinen Umschlag. In Bicarbonat und Natronlauge ist die Lösung blaurot.

Die Mutterlaugen enthalten reichliche Mengen Bromwasserstoff.

Oxydation von Monobromcoccin.

1 g Monobromcoccin wird in 50 ccm Wasser und 5 ccm Natronlauge gelöst, dazu bei gewöhnlicher Temperatur 1 Tropfen 10 proz. Manganchlorürlösung als Katalysator und 2 ccm Perhydrol gegeben. Dann erwärmt man einige Zeit auf dem Wasserbad. Da sich auch hier zunächst eine Zwischenstufe bildet, die sich leicht wieder reduzieren läfst, prüft man auf Vollständigkeit der Oxydation, indem man eine Probe mit schwefliger Säure kocht und wieder alkalisch macht. Die Farbe mufs braunrot, ohne blaue Nuance sein. Die filtrierte Oxydationslösung wird in der Hitze mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Es entsteht sofort ein blafsgelber kristallinischer Niederschlag.

Dieser läfst sich durch Lösen in Aceton und Versetzen mit dem doppelten Volumen Gasolin umkristallisieren. Er bildet so feine gelbe Nädelchen, die in Benzol und Gasolin, sowie in Wasser unlöslich sind. Sie sind ziemlich schwer löslich in Äther und Essigsäure, sehr leicht in Äthyl- und Methylalkohol, Essigester und Aceton.

In Natronlauge lösen sie sich mit roter Farbe. Die Ausbeute ist sehr gering, etwa 5—10 Prozent des angewandten Monobromcoccins.

Das salzsaure Filtrat wird ausgeäthert und der Äther verdunstet, der Ätherrückstand mit Essigester behandelt. Dabei geht ein Teil in Lösung, der beim Verdunsten des Essigesters als braunes Öl erhalten wird, und es bleibt ein gelbes Pulver zurück, das sich aus Eisessig umkristallisieren läfst. Dieses Produkt ist halogenfrei und wurde nach dem Umkristallisieren aus Methylalkohol und Chloroform durch die Eisenchloridreaktion, das in heifsem Wasser schwer lösliche Baryumsalz und den Schmelzpunkt 223,5° (statt 224 bis 225°) als Cochenillesäure identifiziert.

Bromierung von Monobromcoccin.

Ich versuchte, Monobromcoccin in 80 proz. Essigsäure weiter zu bromieren. Dabei erhält man je nach der Konzentration ganz verschiedene Produkte. Arbeitet man in konzentrierter Lösung, z. B. 0,1 g Monobromcoccin in 1 ccm Essigsäure mit 0,2 ccm Brom, so entsteht ein dunkelgelber Niederschlag, der sich an der Luft rasch dunkel färbt und beim Kochen mit Eisessig Tribromcoccin liefert. Es ist also zweifellos identisch mit dem primären Einwirkungsprodukt von Brom auf Kermessäure in 50 proz. Essigsäure in der Kälte.

Bei andern Mengenverhältnissen kommt man zu gelben Verbindungen. Suspendiert man 0,1 g Monobromcoccin in 2 ccm 50 proz. Essigsäure, gibt 0,1 ccm Brom zu und erwärmt etwa fünf Minuten im Wasserbad, so erhält man einen gelben Niederschlag, der sich aus Essigsäure umkristallisieren läfst. Dafs er jedoch nicht einheitlich ist, ergibt sich daraus, dafs man beim fraktionierten Kristallisieren Anteile erhält, die sich durch Löslichkeit und Lösungsfarben in Schwefelsäure, Schwefelsäure-Borsäure, Natriumacetat und Natronlauge wesentlich unterscheiden.

Zu einheitlichen, wohl charakterisierten Körpern führt dagegen die Einwirkung von Brom auf Monobromcoccin in methylalkoholischer Lösung.

Tribromcoccin.

Darstellung von Tribromcoccin aus Monobromcoccin.

1 g Monobromcoccin wird in 20 ccm wasserfreiem Methylalkohol gelöst und mit 2 ccm Brom versetzt. Nach einigen Stunden scheiden

sich sehr schöne gelbe Kristalle von Tetrabromcoccin ab. Von diesen wird abfiltriert, und 15—20 ccm konzentrierte Bromwasserstoffsäure zugegeben. Es entsteht ein roter Niederschlag, der abfiltriert und aus Eisessig umkristallisiert wird. Die Bromierungsmutterlaugen geben mit Wasser geringe Mengen eines gelben flockigen Niederschlags.

Die Menge des ausgeschiedenen Tetrabromcoccins ist aufserordentlich wechselnd, ohne dafs der Grund dafür anzugeben wäre. Bei anscheinend ganz gleichen Versuchsbedingungen erhielt ich Ausbeuten von 0,1—0,4 g. Hand in Hand damit schwankt die Menge des erhaltenen Tribromcoccins so, dafs die Ausbeute an beiden zusammen etwa gleich dem angewandten Monobromcoccin ist. Jedenfalls entstehen die beiden Körper nicht aus einander, sondern in unabhängigen Reaktionen.

Bei der Zugabe des Broms zur alkoholischen Lösung bemerkt man eine Gasentwicklung. Bei der Prüfung mit Barytwasser erweist sich das Gas als Kohlensäure.

Darstellung von Tribromcoccin aus Kermessäure.

1 g Kermessäure wird in 15 ccm absolutem Methylalkohol gelöst, in der Kälte 2 ccm Brom zugegeben und etwa eine Minute lang auf dem Wasserbad gekocht. Es entsteht eine lebhafte Kohlensäureentwicklung und in der Lösung scheiden sich rasch gelbe glänzende Kristalle von Tetrabromcoccin ab. Man filtriert nach einiger Zeit davon ab und gibt etwa 15 ccm konzentrierte Bromwasserstoffsäure zu. Es entsteht ein roter Niederschlag von Tribromcoccin. Die Ausbeuten schwanken auch hier innerhalb der bei der Darstellung aus Monobromcoccin angegebenen Werte.

Aus den Mutterlaugen erhält man mit Wasser 0,1—0,2 g eines gelben flockigen Niederschlags.

Tribromcoccin bildet, aus Eisessig umkristallisiert, rote, lange verfilzte Nadeln von prachtvollem Glanz, bisweilen dunklere, derbere Kristalle. Bei längerem Stehen werden die Kristalle matt, indem sie Eisessig verlieren. Zugleich wird die Farbe gelbstichiger.

Tribromcoccin ist unlöslich in kaltem und heifsem Wasser, kaum löslich in Essigsäure, löslich in Äther und Benzol, leicht löslich in Alkohol.

In Natriumacetat löst sich Tribromcoccin, ebenso wie in Natriumcarbonat und Natronlauge, mit violetter Farbe; aus einer kon-

zentrierten Lösung scheidet sich alsbald ein schwerlösliches, blauviolettes Natriumsalz ab. Verdünnte alkalische Lösungen werden beim Schütteln mit Luft aufserordentlich leicht oxydiert und nach einiger Zeit vollkommen farblos.

Mit Schwefelsäure erhält man eine rotviolette Lösung, die auf Zusatz von Borsäure in tiefblau umschlägt.

Das Spektrum der alkalischen Lösung zeigt zwei Absorptionsstreifen bei 530—545 und 560 590 μμ, die also gegen das Kermessäurespektrum etwas nach dem roten Ende hin verschoben sind. In Schwefelsäure treten zwei Streifen bei 515—520 und 555 565 μμ auf, mit Borsäure ist nur ein sehr verwaschener Streifen bei 560 bis 580 μμ zu beobachten.

Tribromcoccin schmilzt bei 245—248° unter Zersetzung.

Zur Analyse wurde die aus Eisessig umkristallisierte Substanz im Vakuum der Quecksilberluftpumpe bei 100° getrocknet. Entsprechend der Eigenschaft, schon an der Luft zu verwittern, war der Gewichtsverlust nicht gleichmäfsig. Immerhin deutet er ziemlich nahe auf einen Kristalleisessiggehalt von einem Molekül.

I. 0,6260 g Substanz: verloren 0,0637 g. Ber.: 0,0718 g.
II. 0,5360 g Substanz: verloren 0,0566 g. Ber.: 0,0616 g.
III. 0,3751 g Substanz: verloren 0,0380 g. Ber.: 0,0430 g.
I. 0,2498 g Substanz: 0,3141 g CO_2, 0,0305 g H_2O.
II. 0,2612 g Substanz: 0,3290 g CO_2, 0,0336 g H_2O.
III. 0,2392 g Substanz: 0,2583 g AgBr.
IV. 0,1040 g Substanz: 0,1117 g AgBr.

Berechnet für $C_{15}H_7O_6Br_3$:

34,42% C 1,35% H 45,87% Br.

Gefunden: I. 34,29 II. 34,35 I. 1,36 II. 1,43 III. 45,95 IV. 45,75.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode in Phenol ergab:

I. 31,56 g Phenol, 0,2199 g Substanz, $\Delta = 0{,}090°$.
II. 36,38 g Phenol, 0,2004 g Substanz, $\Delta = 0{,}074°$.

Berechnetes Molekurlargewicht für $C_{15}H_7Br_3O_6$: 523.

Gefunden: I. 557,4 II. 536,0.

Acetylverbindung von Tribromcoccin.

1 g Tribromcoccin wird mit 25 g Essigsäureanhydrid übergossen und ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugegeben. Im Gegensatz zu der Bildung der andern Acetylverbindungen tritt hier nicht

augenblickliche Lösung ein, sondern erst nach längerem Stehen. Aus der braungrünen Lösung scheiden sich dann alsbald Kristalle ab. Von diesen wird am andern Tag abfiltriert, und die Mutterlaugen auf Eis gegossen, wobei nochmals Kristallisation stattfindet. Beide Anteile werden aus Eisessig umkristallisiert. Der direkt ausgefallene bildet so grünstichig gelbe, verfilzte Nädelchen, der mit Wasser gefällte derbere, grüne Kristalle.

Der erstere Anteil, der zur Analyse verwendet wurde, schmilzt bei 223°.

Die Acetylverbindung löst sich nicht in Bicarbonat und wird von Natronlauge erst bei längerem Stehen oder beim Erwärmen verseift.

Sie ist schon nach kurzem Stehen im Schwefelsäureexsikkator gewichtskonstant, enthält also keinen Kristalleisessig. Da die prozentuale Zusammensetzung sich für jede Acetylgruppe bei Kohlenstoff um ein Prozent, bei Brom um zwei Prozent ändert, läfst sich die Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen durch die Elementaranalyse bestimmen.

Zur Analyse wurde die Substanz mit Bleichromat verbrannt.

I. 0,1807 g Substanz: 0,2657 g CO_2, 0,0382 g H_2O.

II. 0,2088 g Substanz: 0,1722 g AgBr.

Berechnet für $C_{15}H_3O_2Br_3(CH_3CO_2)_4$:

39,94% C 2,19% H 34,71% Br.

Gefunden: 40,10% C 2,36% H 35,09% Br.

Salzbildung von Tribromcoccin.

Alkalische Lösungen von Kermessäure werden ebenso wie die ganz gleich gefärbten von Carminsäure, Monobromcoccin usw. beim Schütteln mit Luft leicht oxydiert, wobei die Lösung ihren blaustichigen Ton verliert und braunrot wird. In auffallend hohem Grad zeigt sich diese Autoxydation bei Tribromcoccin. Eine verdünnte alkalische Lösung, die zunächst schön blauviolett gefärbt ist, nimmt beim Schütteln mit Luft rasch eine stumpf braunrote Färbung an und ist nach einigem Stehen vollkommen entfärbt. In konzentrierteren Lösungen fällt ein unlösliches, flockiges Salz aus. Schwermetalle geben ebenfalls flockige Niederschläge. Da somit die Darstellung eines kristallisierten Salzes unmöglich erschien, wurde versucht, ein Kaliumsalz für analytische Zwecke nach einer Methode zu gewinnen, nach der A. G. Perkin[32]) aus Naturfarbstoffen Salze

36) Journ. chem. soc. 75, 433; 83, 129.

darstellte, die auch ohne deutliche Kristallstruktur befriedigende Resultate gaben.

Man gibt zu einer kochenden Lösung von Tribromcoccin in Alkohol eine alkoholische Lösung von Kaliumacetat, und zwar auf ein Mol fünf Mol Acetat. Beim Erkalten scheidet sich ein schwarzblauer Niederschlag ab, der trotz langsamen Abkühlens nicht kristallinisch ist. Er wird abgesaugt und zur Entfernung von überschüssigem Acetat mit verdünntem Alkohol gewaschen. Nach dem Trocknen erschien er jedoch so uneinheitlich, daſs von einer Analyse abgesehen wurde.

Daſs die Veränderung der alkalischen Lösung von Tribromcoccin nur auf einer Oxydationswirkung des Luftsauerstoffs beruht, wurde so nachgewiesen, daſs man eine Lösung von Tribromcoccin in Kalilauge mehrere Stunden auf dem Wasserbad in einer Leuchtgasatmosphäre erwärmte. Es trat durchaus keine Änderung der Farbe auf, und beim Ansäuern erhielt man unverändertes Tribromcoccin zurück. Die Bildung von Bromoform war nicht nachzuweisen.

Zur Bestätigung der Anzahl der Hydroxylgruppen diente dann auch hier wieder die oben beschriebene Methode der Salzbildung mit überschüssigem Baryt und Bestimmung des Barytverbrauchs durch Rücktitration.

0,1952 g Substanz, 20 ccm 0,2602 n-Barytwasser. Vom Filtrat je 50 ccm mit 0,09368 n-Salzsäure titriert.

Verbraucht: I. 7,6 ccm HCl. II. 7,6 ccm HCl. Berechnet für 4 Hydroxyl: 7,9 ccm.

Tribromcoccin mit Salpetersäure.

In wenig rauchende Salpetersäure wird Tribromcoccin unter Kühlung portionsweise eingetragen, wobei man eine braungelbe Lösung erhält. Beim Verdünnen mit Wasser fällt eine geringe Menge eines gelben halogenhaltigen Körpers aus, der sich in Bicarbonat und Natronlauge mit roter Farbe löst, in heiſsem Wasser sehr wenig mit rötlicher Farbe, in verdünnten Säuren gar nicht löslich ist, und bei 152° schmilzt.

Das Filtrat davon wird eingedampft, der Rückstand mit Tierkohle entfärbt und etwas Salzsäure zugegeben. Es scheiden sich blaſsgelbe, halogenfreie Kristalle ab, die unscharf bei 180° schmelzen, beim Erhitzen verpuffen, und in heiſsem Wasser leicht löslich sind.

Mit Baryumacetat und Alkohol geben sie ein gelbes, kristallinisches Baryumsalz, mit basischem Bleiacetat einen gelben Niederschlag, der beim Kochen rot wird. Die Substanz ist demnach Nitrococcussäure.

Oxydation von Tribromcoccin.

Löst man Tribromcoccin in Sodalösung und gibt Kaliumpermanganat unter guter Kühlung zu, so schlägt die ursprüngliche blaurote Färbung in braun um, wenn etwa fünf Äquivalente Sauerstoff verbraucht sind. Nach Zugabe von etwa 16 Äquivalenten Sauerstoff bleibt die Permanganatfarbe bestehen.

1 g Tribromcoccin wird in 100 ccm Wasser und 10 ccm n-Sodalösung gelöst und durch allmähliche Zugabe von 40 ccm n-Permanganatlösung (Überschufs), schliefslich unter Erwärmen auf dem Wasserbad oxydiert. Die nach dem Abfiltrieren des Braunsteins schwach gelb gefärbte Lösung wird nach dem Neutralisieren eingeengt, essigsauer gemacht und die Oxalsäure mit Calciumchlorid ausgefällt. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft. Um die entstandenen Säuren in Freiheit zu setzen, wird nochmals mit Salzsäure abgedampft und mehrfach mit Äther digeriert. Der Äther wird im Vakuum abgedunstet. Es hinterbleibt ein braunes Öl, das mit Wasser verrieben und etwa eine halbe Stunde gekocht wird. Das Filtrat wird zunächst auf dem Wasserbad eingeengt, schliefslich im Exsikkator eingedunstet. Der Rückstand ist ein zähes braunes Öl, aus dem sich nach einigen Tagen Kristalle abzuscheiden beginnen.

Tetrabromcoccin.

Man erhält das Tetrabromcoccin, wie oben erwähnt, bei der Darstellung von Tribromcoccin sowohl aus Kermessäure wie aus Monobromcoccin. Zur Reinigung wäscht man die abfiltrierten Kristalle mit Methylalkohol und kristallisiert sie aus Eisessig um. Beim Versetzen der zum Sieden erhitzten Mutterlaugen mit Wasser erhält man noch eine kleine Menge in weniger schönen Kristallen.

Tetrabromcoccin bildet aus Eisessig gelbe, glänzende Nadeln, die meist radial angeordnet sind. Es ist in Wasser, auch in der Hitze, unlöslich, schwer löslich in Äther und kaltem Methylalkohol, löslich in Alkohol und Benzol, leicht löslich in Essigester. In Natriumbicarbonat löst es sich ziemlich schwer mit kirschroter Farbe, in Natronlauge leicht mit mehr braungelbem Ton. In Schwefel-

säure ist die Farbe himbeerrot, auf Zusatz von Borsäure etwas blaustichiger.

Die Spektren in Natronlauge wie in Schwefelsäure zeigen keine Streifen, sondern allgemeine Absorption vom violetten Ende her.

Die exsikkatortrockene Substanz schmilzt unter Zersetzung bei 253—254°.

Mit Phenylhydrazin reagiert Tetrabromcoccin nicht.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° im Vakuum der Quecksilberluftpumpe getrocknet. Der Gewichtsverlust entsprach einem Gehalt von einem halben Molekül Kristalleisessig.

I. 0,4174 g Substanz verloren 0,0198 g. Ber.: 0,0214 g.
II. 0,5126 g Substanz verloren 0,0240 g. Ber.: 0,0262 g.
I. 0,2727 g Substanz: 0,3028 g CO_2, 0,0285 g H_2O.
II. 0,1699 g Substanz: 0,1885 g CO_2, 0,0193 g H_2O.
III. 0,1521 g Substanz: 0,1724 g CO_2, 0,0197 g H_2O.
IV. 0,2103 g Substanz: 0,2703 g AgBr.
V. 0,1826 g Substanz: 0,2352 g AgBr.

Berechnet für $C_{15}H_6O_5Br_4$:

	30,72% C	1,03% H	54,58% Br.
Gefunden:	I. 30,28 II. 30,26 III. 30,91	I. 1,17 II. 1,27 III. 1,45	IV. 54,70 V. 54,81.

Tetrabromcoccin bildet beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und etwas Schwefelsäure und Ausgiefsen der Reaktionslösung auf Eis eine Acetylverbindung. Diese ist gelb, stärker gefärbt als die Acetylverbindung von Tribromcoccin. In Natriumbicarbonat ist sie unlöslich, von Natronlauge wird sie erst bei längerem Erwärmen verseift.

Die Bestimmung der Hydroxylzahl geschah wieder nach der oben beschriebenen Methode mit Baryt.

0,2223 g Substanz in Alkohol gelöst mit 20 ccm 0,2602 n-Barytwasser versetzt. Vom Filtrat je 50 ccm mit 0,09368 n-Salzsäure titriert.

Verbraucht: I. 8,2 ccm, II. 8,6 ccm, III. 8,5 ccm HCl. Berechnet für 3 Hydroxyl: 8,68 ccm.

Für das Molekulargewicht berechnet sich hieraus der Wert 567 gegen 587 der Theorie.

Anhang: Ausfärbungen.

Um das Färbevermögen der neuen Verbindungen zu prüfen, wurden von Flavokermessäure, Decarboxykermessäure und Tribrom-

coccin Ausfärbungen auf Tonerdebeize, Zinnbeize und ungebeizte Wolle vorgenommen.

Decarboxykermessäure zeigt, wie zu erwarten, keinen Unterschied von Kermessäure, Die Ausfärbungen auf Zinn- und Tonerdebeize sind wie bei dieser scharlachrot, bzw. bordeaux. Aus saurem Bade färbt sie jedoch Wolle, entsprechend ihrer äufserst geringen Löslichkeit, nur sehr wenig an.

Tribromcoccin färbt ungebeizte Wolle mifsfarbig blauviolett, auf Tonbeize tief bordeaux, auf Zinn blaustichig rot.

Flavokermessäure zeigt, wie im sonstigen Verhalten, auch bei den Ausfärbungen wesentliche Unterschiede von Kermessäure. Aus saurem Bade färbt sie Wolle goldgelb an, ohne jedoch das Bad zu erschöpfen; die Ausfärbung auf Zinnbeize ist orangerot.

Lebenslauf.

Am 19. Februar 1887 als Sohn des Kaufmanns Gustav Scheurer zu Mannheim geboren, besuchte ich daselbst das Grofsherzogl. Karl-Friedrich-Gymnasium. Nachdem ich dieses im Herbst 1905 absolviert hatte, widmete ich mich an der Universität zu München dem Studium der Chemie.